

## 明細書

## 熱電変換素子およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、熱電変換素子およびその製造方法に関する。

従来から、自動車のエンジンや焼却炉などから排出される排熱を回収し、その排熱を利用して発電する手段として、ゼーベック効果を利用して発電する熱電変換素子が注目され、研究開発されている。

10 ところで、熱電変換素子の発電能力を示す能力指数 $Z$ は、以下の式に基づいて決定される。

$$Z = S^2 \sigma / \kappa$$
 ( $S$  : ゼーベック係数、 $\sigma$  : 電気伝導度 ( $S/cm$ )、 $\kappa$  : 熱伝導率 ( $W/cm \cdot K$ )

15 このため、(i) ゼーベック係数 $S$ を高くしたり、(ii) 電流の経路を短くしたり、(iii) 温度差を大きくしたりすれば熱電素子の発電能力を高くすることができる。

本発明は、かかる能力指数を向上させることができる熱電変換素子およびその製造方法に関する。

## 20 背景技術

図10において、符号110は、熱電変換素子を示している。この熱電変換素子110は、一对の $n$ 型半導体102の一端と $P$ 型半導体103の一端が電極104によって連結されたものである。そして、電極104と、 $n$ 型半導体102の他端および $P$ 型半導体103の他端との間に温度差を生じさせれば、ゼーベック効果によって電極104a、104b間に電位差を発生させることができ、一对の $n$ 型半導体102の他端および $P$ 型半導体103の他端に一对の出力端子を接続すれば、この出力端子から電力を取り出すことができる。

通常、一つの熱電変換素子110による起電力は非常に小さいため、かかる熱電変換素子110を利用した発電を行なう場合には、使用可能な電力を確保するために、

複数の熱電変換素子110 備えた熱電変換モジュール100 が使用される。この熱電変換モジュール100 では、複数の熱電変換素子110 のn型半導体102 とP型半導体103 とが電極105 によって連結され、複数の熱電変換モジュール100 が直列に連結されている。そして、この熱電変換モジュール100 を、電極104 , 105が一对の絶縁体106 , 107 にそれぞれ接触するように配置して、一对の絶縁体106 , 107間に温度差を生じさせれば、一对の出力端子101 , 101から電力を取り出すことができるのである。

ところが、熱電変換素子110 は、各半導体を半田等の接着剤によって一個ずつ電極に接合して製造されているため、複数の熱電変換素子110 を有する熱電変換モジュール100 は、その作業工数が非常に多くなり、熱電変換モジュール100 の実用化を妨げる大きな問題となっている。

また、熱電変換素子110 の能力指数は、n型半導体102 とP型半導体103 の電気伝導度に比例するから、各半導体の厚さを薄くして電気伝導度を高くすれば、熱電変換素子110 の発電能力を向上させることができるが、厚さの薄い半導体はその製造が困難であるし、製造された半導体は強度が弱いから電極104 と接合する工程等において破損する可能性が高く、結局、実用化が困難であった。

かかる問題を解決する技術として、特許文献1（従来例1）記載の技術がある。図1 1に示すように従来例1の熱電変換素子130 は、半導体を素材とする薄板状のグリーン体121 , 122と、絶縁体を素材とする薄板状のグリーン体124 および薄板状電極123 を交互に重ねて積層し、その積層物120 を焼結して形成されたものである。すると、積層物120 を焼結すれば半導体131 , 132 と電極134 を一体化させることができ、電極134 と半導体131 , 132 を接合する作業が不要になるから、熱電変換素子130 の製造工数を少なくすることができる。

しかるに、従来例1の熱電変換素子130 は、積層物120 を焼結すれば半導体131 , 132 と電極134 を一体化させることができるから、電極134 と半導体131 , 132 を接合する作業の工数は少なくすることはできるが、各グリーン体を交互に積層させる工数が増えるため、大幅な作業工数の減少は望めない。

しかも、各グリーン体は厚さが薄く脆いものであるから、積層する工程において破損する可能性が高く、歩留まりを向上させることは困難である。

また、従来例 1 の熱電変換素子 130 では、電流は、半導体 131, 132 の長手方向（図 1 1 では左右方向）を流れるため、半導体 131, 132 の厚さは薄くなるものの電流が流れる経路は短くならない。したがって、電気伝導度を高くすることができないので、熱電変換素子 130 の発電能力を向上させることはできない。そして、電流が  
5 流れる経路を短くした場合には、熱電変換素子 130 の厚さ（図 1 1 では左右方向）を薄くしなければならず、熱電変換素子 130 の強度が低下してしまう。

したがって、従来例 1 の熱電変換素子 130 では、その強度の低下を抑えつつ、電気伝導度を高くすることはできなかった。

【特許文献 1】

10 特開平 1 - 1 8 3 8 6 3 号公報

発明の開示

本発明は上記事情に鑑み、素子の強度を低下させることなく発電能力を向上させることができ、製造工程において破損する割合を低くすることができ、製造工数を  
15 少なくすることができる熱電変換素子およびその製法を提供することを目的とする。

第 1 発明の熱電変換素子は、導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、n 型半導体を素材とする半導体層とからなる n 型部材と、導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、p 型半導体を素材とする半導体層とからなる p 型部材と、該 p 型部材の筒状部材と前記 n 型部材の筒状部材とを導通させる連結部材とからなることを特徴とする。  
20

第 1 発明によれば、筒状部材の流体通路の内部に高温または低温の流体を流せば、半導体層の表面と流体との間の温度差に応じて、半導体層の外表面と内表面との間に  
25 電位差を生じさせることができる。よって、n 型部材の半導体層および p 型部材の半導体層に一对の出力端子を接続すれば、その出力端子から電力を取り出すことができる。しかも、流体を流体通路内に流しており、流体の熱を効率よく筒状部材に与えることができるから、半導体層の外表面と内表面との間の温度差を高くすることができ、発電能力を高くすることができる。また、n 型部材、p 型部材をその軸方向

に長くすれば、各部材の表面積、言い換えれば電極面積を大きくすることができるから、高電流を取り出すことができる。さらに、電極面積を大きくした上で、半導体層の厚さを薄くすれば、電気抵抗を大きくすることなく、電流経路を短くすることができるので、発電能力をさらに高くすることができる。しかも、半導体層に加  
5 わる力は筒状部材によって支持させることができるから、熱電変換素子の強度を高くすることができる。

第2発明の熱電変換モジュールは、第1発明の熱電変換素子を複数備えたモジュールであって、一の熱電変換素子の前記n型半導体層と、他の熱電変換素子の前記p型半導体層が、直列に導通されていることを特徴とする。

10 第2発明によれば、複数の熱電変換素子を直列に接続しているから、一つの熱電変換素子の電力が小さくても、熱電変換モジュール全体としての電力を大きくすることができる。

第3発明の熱電変換素子は、導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、n型半導体を素材とする半導体層とからなるn型部材と、導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、p型半導体を素材とする半導体層とからなるp型部材と、該p型部材の半導体層と前記n型部材の半導体層とを導通させる連結部材とからなることを特徴とする。

第3発明によれば、筒状部材の流体通路の内部に高温または低温の流体を流せば  
20 、半導体層の表面と流体との間の温度差に応じて、半導体層の外表面と内表面との間に電位差を生じさせることができる。よって、n型部材の筒状部材およびp型部材の筒状部材に一对の出力端子を接続すれば、その出力端子から電力を取り出すことができる。しかも、流体を流体通路内に流しており、流体の熱を効率よく筒状部材に与えることができるから、半導体層の外表面と内表面との間の温度差を高くすることが  
25 でき、発電能力を高くすることができる。また、n型部材、p型部材をその軸方向に長くすれば、各部材の表面積、言い換えれば電極面積を大きくすることができるから、高電流を取り出すことができる。さらに、電極面積を大きくした上で、半導体層の厚さを薄くすれば、電気抵抗を大きくすることなく、電流経路を短くすることができるので、発電能力をさらに高くすることができる。しかも、半導体層に加

わる力は筒状部材によって支持させることができるから、熱電変換素子の強度を高くすることができる。

第4発明の熱電変換モジュールは、第3発明の熱電変換素子を複数備えたモジュールであって、熱電変換素子の筒状部材同士が、直列に導通されていることを特徴とする。

第4発明によれば、複数の熱電変換素子を直列に接続しているから、一つの熱電変換素子の電力が小さくても、熱電変換モジュール全体としての電力を大きくすることができる。

第5発明の熱電変換素子は、第1、2、3または4発明において、前記n型部材および前記p型部材の外周面に、導電性素材の層が形成されていることを特徴とする。

第5発明によれば、半導体層内において、電流を、各部材の軸方向と垂直な方向に流すことができるから、半導体層の内部を流れる電流の経路を確実に短くすることができる。しかも、半導体層に加わる力を導電性素材の層に支持させることができるから、熱電変換素子の強度を高くすることができる。

第6発明の熱電変換素子は、導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、半導体を素材とする半導体層とを備えており、該半導体層が、前記流体通路に沿って形成された、n型半導体を含むn型半導体層と、前記流体通路に沿って前記n型半導体層と並列に形成された、p型半導体を含むp型半導体層とからなり、前記n型半導体層および前記p型半導体層が、前記筒状部材の外周面を介して導通されていることを特徴とする。

第6発明によれば、筒状部材の流体通路の内部に高温または低温の流体を流せば、半導体層の表面と流体との間の温度差に応じて、半導体層の外表面と内表面との間に電位差を生じさせることができる。よって、n型半導体層およびp型半導体層の外表面に一对の出力端子を接続すれば、その出力端子から電力を取り出すことができる。しかも、流体を流体通路内に流しており、流体の熱を効率よく筒状部材に与えることができるから、半導体層の外表面と内表面との間の温度差を高くすることができ、発電能力を高くすることができる。また、n型部材、p型部材をその軸方向に長くすれば、各部材の表面積、言い換えれば電極面積を大きくすることができるから、

高電流を取り出すことができる。さらに、電極面積を大きくした上で、半導体層の厚さを薄くすれば、電気抵抗を大きくすることなく、電流経路を短くすることができるので、発電能力をさらに高くすることができる。しかも、半導体層に加わる力は筒状部材によって支持させることができるから、熱電変換素子の強度を高くすることができる。

第7発明の熱電変換モジュールは、第6発明の熱電変換素子を複数備えたモジュールであって、一の熱電変換素子の前記n型半導体層と、他の熱電変換素子の前記p型半導体層が、直列に導通されていることを特徴とする。

第7発明によれば、複数の熱電変換素子を直列に接続しているから、一つの熱電変換素子の電力が小さくても、熱電変換モジュール全体としての電力を大きくすることができる。

第8発明の熱電変換素子の製造方法は、内部に流体通路を備えた、導電性材料を素材として形成された筒状体と、該筒状体の外周面に形成された、半導体材料を素材とする成形層とからなる成形体を形成する成形体形成工程と、前記成形体を焼結して、筒状部材と半導体層を有する焼結部材を形成する焼結工程と、前記焼結部材同士を導電性部材によって直列に連結する連結工程とからなることを特徴とする。

第8発明によれば、成形体を焼結すれば、筒状体と成形層が一体化され、筒状体が筒状部材となり成形層が半導体層となった焼結部材を形成することができる。つまり、成形体を焼結するだけで、筒状部材と半導体層が接合されるから、両者を接合するための特別な工程が不要となるので、熱電変換素子の製造工程を少なくすることができる。

第9発明の熱電変換素子の製造方法は、第8発明において、前記焼結部材が、その外周面に導電性素材の層が形成されてから前記連結工程に供給されることを特徴とする。

第9発明によれば、半導体層内において、電流を、各部材の軸方向と垂直な方向に流すことができるから、半導体層の内部を流れる電流の経路を確実に短くすることができる。しかも、半導体層に加わる力を導電性素材の層に支持させることができるから、熱電変換素子の強度を高くすることができる。

第10発明の熱電変換素子の製造方法は、第8または9発明において、前記成形

体が、導電性材料によって形成されたパイプ材と、流動性を有する半導体材料を一の成形ダイスから同時に押出し成形することによって形成されていることを特徴とする。

第10発明によれば、パイプ材と半導体材料を同時に押し出して成形体を形成するから、成形層の厚さを薄くしても、パイプ材によって成形層を支持させることができるから、成形層が成形体の成形中に破損することを防止することができる。したがって、焼結部材の歩留まりも向上させることができ、しかも、熱電変換素子の発電能力を高くすることができる。

第11発明の熱電変換素子の製造方法は、第8または9発明において、前記成形体が、流動性を有する導電性材料と、流動性を有する半導体材料を一の成形ダイスから同時に押出し成形することによって形成されていることを特徴とする。

第11発明によれば、導電性材料と半導体材料を同時に押し出して成形体を形成するから、成形層の厚さを薄くしても、導電性材料によって成形層を支持させることができるから、成形層が成形体の成形中に破損することを防止することができる。したがって、焼結部材の歩留まりも向上させることができ、しかも、熱電変換素子の発電能力を高くすることができる。また、筒状体と成形層がいずれも流動層を有する材料によって形成されるから、成形体の形状の自由度、つまり、熱電変換素子の形状の自由度を高くすることができる。

## 20 図面の簡単な説明

図1は、本実施形態の熱電変換モジュールMの概略斜視図である。

図2は、本実施形態の熱電変換モジュールMの概略正面図である。

図3は、(A)は他の実施形態の熱電変換素子1の概略正面図であり、(B)は他の実施形態の熱電変換モジュールMの概略正面図である。

25 図4は、(A)は他の実施形態の熱電変換素子1の概略正面図であり、(B)は他の実施形態の熱電変換モジュールMの概略正面図である。

図5は、(A)は焼結前の成形体50を示しており、(B)は成形体50からn型部材10、p型部材20を製造する工程を示したフローチャートである。

図6は、成形体50を形成する装置の概略説明図である。

図7は、成形体50を形成する装置の概略説明図である。

図8は、成形体50を形成する装置の概略説明図である。

図9は、成形体50を形成する装置の概略説明図である。

図10は、従来の熱電変換素子1の概略説明図である。

5 図11は、従来の熱電変換素子1の概略説明図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

つぎに、本発明の実施形態を図面に基づき説明する。

10 本発明の熱電変換素子は、熱エネルギーをゼーベック効果を利用して電気的エネルギーに変換することができる素子であって、素子内部に冷却用または熱源用の流体を通す流体通路を設けることによって、発電効率を高くしたこと、および熱電変換素子単体および複数の熱電変換素子からなるモジュールの生産効率を高くしたことに特徴を有するものである。

15 図1は本実施形態の熱電変換モジュールMの概略斜視図である。図2は本実施形態の熱電変換モジュールMの概略正面図である。図1および図2において符号10は、本実施形態の熱電変換素子1のn型部材を示している。このn型部材10は、内部に貫通孔である流体通路11hが形成された円筒状の筒状部材11と、この筒状部材11の外周面に形成された半導体層12と、その外周部に例えばメタライジングにより形成された、例えばニッケルや銅等、半導体層12の素材よりも導電性の高い材料を素材とする良導電体層13とから構成されている。

20 そして、筒状部材11は、熱伝導性、電気伝導性に優れた素材、例えば銅や白金等の金属や、炭化珪素やカーボンを分散させ導電性を付与したセラミックス等によって形成されており、半導体層12は、例えばビスマス－テルル化合物や鉛－テルル化合物、ナトリウム－コバルト酸化物( $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ )に代表される酸化物等のn型半導体によって形成されている。また良導電体層13はニッケルや銅合金で構成されている。

また、本実施形態の熱電変換素子1は、p型部材20を備えている。このp型部材20は、上述したn型部材10と実質同様の構成を有するものであり、筒状部材21の外周面に形成されている半導体層22がp型半導体によって形成され



ている点のみがn型部材10と異なるものである。

そして、n型部材10とp型部材20は、その筒状部材11、21の軸方向が平行になるように配設した状態で、良導電体層13、23を介して連結部材2によって半導体層12、22同士が連結されている。この連結部材2は、外部電極  
5 に相当するものであり、導電性に優れた素材、例えば銅や白金等の金属やクロムやモリブデン合金等の耐熱材料等によって形成されたものである。このため、連結部材2によってn型部材10の半導体層12とp型部材20の半導体層22を連結すれば、両者を導通させることができるのである。

よって、熱電変換素子1の各部材10、20の筒状部材11、21の流体通路11h、21hの内部に高温または低温の流体を流せば、筒状部材11、21が加熱または冷却され温度が変化するので、筒状部材11、21と連結部材2との間の温度差を生じさせることができる。言い換えれば、各半導体層12、22の表面に形成された良導電体層13、23と筒状部材11、21との間に温度差を生じさせることができる。すると、その温度差に応じて、良導電体層13、23が外側電極となり  
15 、筒状部材11、21が内側電極となって、両者の間に電位差を生じさせることができるから、n型部材10の筒状部材11およびp型部材20の筒状部材21に一对の出力端子を接続すれば、その出力端子から電力を取り出すことができる。

しかも、流体を筒状部材11、21の流体通路11h、21h内に流しているから、流体が高温であればその熱を効率よく筒状部材11、21に与えることができるし  
20 、流体が低温であれば筒状部材11、21から熱を効率よく奪うことができる。すると、筒状部材11、21と良導電体層13、23との間の温度差、つまり、筒状部材11、21と連結部材2との間の温度差を高くすることができるから、熱電変換素子1の発電能力を高くすることができる。

例えば、工業炉の壁面やエンジンハウジング等のような熱を発生する固体に本  
25 実施形態の熱電変換素子1の外周部を張り付けて使用することも可能である。この場合、熱電変換素子1の外周部が高温側となるから、流体通路11h、21hに冷却水を流して熱電変換素子1の内部を低温側にすれば、熱電変換素子1内における外周部から内部への熱移動を大きくすることができ、発電効率を高めることができる。

また、熱を発生する物質が液体や気体等の液体であれば、その物質を熱電変換素子1周囲に物質を流してその外部を高温側としてもよいし、逆に流体通路11h, 12h に物質を流して内部を高温側としてもよく、いずれの場合でも、熱電変換素子1内の熱の移動を大きくとることができる。したがって、熱電変換素子1の  
5 両端子間の温度差を大きくすることができるため発電効率を高めることができる。

また、n型部材10, p型部材20をその軸方向に長くすれば、筒状部材11, 21の表面積および良導電体層13, 23の表面積、言い換えれば各部材の電極面積を大きくすることができるから、高電流を取り出すことができる。そして、電極  
10 面積を大きくすることができるから、半導体層12, 22の厚さを薄くしても、電気抵抗が大きくなることを防ぐことができる。つまり、電気抵抗を大きくすることなく、半導体層12, 22を流れる電流の電流経路を短くすることができるから、熱電変換素子1の発電能力をさらに高くすることができる。そして、半導体層12, 22を薄くすればその強度が低下するが、半導体層12, 22に加わる力を筒状  
15 部材11, 21によって支持させることができるから、半導体層12, 22に外圧が加わっても破損することを防ぐことができ、熱電変換素子1自体の強度を高くすることができる。

なお、良導電体層13, 23は設けなくてもよいが、良導電体層13, 23を設けておけば、良導電体層13, 23によって、半導体層12, 22に加わる外圧を  
20 支持することができる。しかも、半導体層12, 22において、電流を、各部材の軸方向と垂直な方向に流すことができるから、半導体層12, 22の内部を流れる電流の経路を確実に短くすることができ、熱電変換素子1の発電効率を高くすることができる。そして、後述するように、熱電変換素子1同士を導通材5によって接続する場合には、電流を、半導体層12, 22を半径方向に流れてから良導電体層  
25 13, 23を通して導通材5に流すことができるから、半導体層12, 22から導通材5に流れる電流の電気抵抗を小さくすることができる。

そして、図1および図2に示すように、導電性に優れた、例えば銅や白金等の金属等を素材とする導通材5によって一の熱電変換素子1のn型部材10の筒状部材11と、他の熱電変換素子1のp型部材20の筒状部材21とが導通される

ように接続する。つまり、複数の熱電変換素子1を直列に接続して、熱電変換モジュールMを形成すれば、一つの熱電変換素子1から得られる電力が小さくても、熱電変換モジュールM全体としての発生電力を大きくすることができる。

5      なお、熱電変換素子1は、n型部材10の筒状部材11とp型部材20の筒状部材21との間を連結部材2によって導通させる構造としてもよい。この場合には、一の熱電変換素子1のn型部材10の半導体層12と、他の熱電変換素子1のp型部材20の半導体層22とが導通材5によって導通されるように接続すれば、複数の熱電変換素子1を直列に接続することができる。

10      さらになお、筒状部材11、21の形状は円筒状に限られず、角筒や六角形等どのような断面形状を有していてもよい。そして、筒状部材11、21や、その内部に形成される流体通路11hは屈曲していてもよい。つまり、筒状部材11、21は、その内部の流体通路11h、21h内に流体を流すことができれば、どのような構造を採用してもよいのである。

15      さらになお、n型部材10とp型部材20は、筒状部材11、21同士または半導体層12、22同士が導通されていればよく、その軸方向が平行となるように配設されていなくてもよい。

また、図1および図2では、連結部材2として板状のものを示しているが、連結部材2は、n型部材10とp型部材20を導通させることができればよく、その形状や構造に特に限定はない。

20      例えば、n型部材10の半導体層12の外周面およびp型部材20の半導体層22の外周面に、良導電体層13、23が形成されている場合には、良導電体層13、23同士を接触させるようにしてもよい。

25      また、n型部材10とp型部材20とを絶縁素材6を介して一体化し、その外周面に連結部材2が形成されている構成としてもよい(図3(A))。そして、図3(A)に示すような構造とした場合には、導通材5によって一の熱電変換素子1のn型部材10の筒状部材11と、他の熱電変換素子1のp型部材20の筒状部材21とが導通されるように接続すれば、熱電変換モジュールMを形成することができる(図3(B))。

なお、この場合、連結部材2をメタライジングによって形成してもよい。

また、図4に示すように、一本の筒状部材11の外周面に、n型半導体素材を含むn型半導体層12と、p型半導体素材を含むp型半導体層22の両方が形成された構造としてもよい。

この熱電変換素子1Bは、半導体層として、流体通路11hに沿って、つまり筒状部材11の軸方向に沿って形成されたn型半導体を含むn型半導体層12と、流体通路11hに沿ってn型半導体層12と並列に形成されたp型半導体を含むp型半導体層22を備えており、しかも、n型半導体層12とp型半導体層22との間に、両者が直接接触することを防ぐ絶縁体6が設けられている。

すると、n型半導体層11とp型半導体層22は直接接触せず、筒状部材11の外周面を介してのみ導通されるから、筒状部材11の流体通路11hの内部に高温または低温の流体を流せば、n型半導体層12およびp型半導体層22の表面と流体との間の温度差に応じて、n型半導体層12およびp型半導体層22の外周面と内面との間に電位差を生じさせることができる。よって、n型半導体層12およびp型半導体層22の外周面に一对の出力端子を接続すれば、その出力端子から電力を取り出すことができるのである。

なお、絶縁体6は設けなくてもよいが、絶縁体6を設けておけばn型半導体層12とp型半導体層22との接触部分において、電子や正孔が消失することを防ぐことができるので、発電効率を高くすることができる。

そして、図4(B)に示すように、導通材5によって一の熱電変換素子1のn型部材10のn型半導体層12と、他の熱電変換素子1のp型半導体層22とが導通されるように接続すれば、熱電変換モジュールMを形成することができる。

つぎに、本実施形態の熱電変換素子1の製造方法を説明する。

本実施形態の熱電変換素子1の製造方法は、導電性材料を素材として形成された筒状の筒状体51と、その筒状体51の外周面に形成された半導体材料を素材とする成形層とを備えた成形体を焼結し、熱電変換素子1のn型部材10、p型部材20を製造する方法である。

図5(A)は焼結前の成形体50を示しており、(B)は成形体50からn型部材10、p型部材20を製造する工程を示したフローチャートである。図5(A)に示すように、成形体50は、白金製の筒状体51と、この筒状体51の外周面

に形成された成形層 5 2 とを備えている。この成形体 5 0 の成形層 5 2 は、n 型または p 型の半導体素材と有機バインダーとを含む半導体材料 m によって形成されており、筒状体 5 1 と成形層 5 2 は押し出し成形により一体成形されているが、成形体 5 0 の製造方法は後述する。

5       この成形体 5 0 を、まず、400～600℃で加熱し、成形層 5 2 に含まれる有機バインダーを蒸発させて除去する（脱バインダー工程）。そして、有機バインダーが除去された成形体 5 0 を、1000～1100℃で焼結すれば（焼結工程）、筒状体 5 1 と成形層 5 2 が一体化された焼結部材、つまり n 型部材 1 0、p 型部材 2 0 が製造される（図 5（B））。

10       そして、一体成形された n 型部材 1 0 および p 型部材 2 0 の表面にメタライジングによって良導電体層 1 3、2 3 を形成して、一对の n 型部材 1 0 および p 型部材 2 0 の外周面同士が直接接触しないように、筒状部材 1 1、1 2 の間、または半導体層 1 2、2 2 の間に導通材 5 を取り付ければ（連結工程）、本実施形態の熱電変換素子 1 を製造することができる。

15       上記のごとき方法によって、本実施形態の熱電変換素子 1 を製造すれば、成形体 5 0 を焼結することによって、筒状体 5 1 と成形層 5 2 が確実に一体化され、筒状体 5 1 が筒状部材 1 1、2 1 となり成形層 5 2 が半導体層 1 2、2 2 となった焼結部材を形成することができる。つまり、成形体 5 0 を焼結するだけで、筒状部材 1 1、1 2 と半導体層 1 2、2 2 が接合された n 型部材 1 0 や p 型部材 2 0 を製造  
20       することができるから、筒状部材 1 1、1 2 と半導体層 1 2、2 2 を接合するための特別な工程が不要となるので、熱電変換素子 1 の製造工程を少なくすることができる。

      なお、筒状体 5 1 の素材は、白金に限られず、焼結温度においても酸化せず導電性や熱伝導性を損なわない耐熱材料であればよく、例えば、タングステン、モ  
25       リブデン、ニッケル、ステンレス等でもよい。また、金属以外にも炭化珪素等、導電性や熱伝導性に優れている素材であれば筒状体 5 1 の素材として使用することができる。

      さらになお、半導体材料 m には、有機バインダーに代えて、メチルセルローズ等の水溶性バインダーを使用してもよい。この場合には、成形層 5 2 を乾燥させ

る乾燥工程を経た後、上記のごとき脱バインダー工程および焼結工程を行えばよい。

さて、前記成形体 50 を製造する方法を詳細に説明する。

熱電変換素子 1 の n 型部材 10, p 型部材 20 の半導体層 12, 22 の材料として、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に代表される酸化物がゼーベック効果の高さゆえに注目されている。しかるに、これらの酸化物はセラミックス粉末材料であるため、所望の形状に成形することが困難であるが、以下のごとき方法を使用することによって、これらの酸化物を素材とする成形層 52 が形成されて成形体 50 を形成することができる。

図 6 は成形体 50 を形成する装置の概略説明図である。図 6 において、符号 D は、流動性を有する半導体材料 m が流されるダイスを示している。このダイス D は、内部に半導体材料 m が流される材料流路 D h が形成されており、その端部には、材料流路 D h と外部との間を連通する貫通孔 D A が形成されている。このため、半導体材料 m を加圧して貫通孔 D A から押し出せば、半導体材料 m を、貫通孔 D A の断面形状と同じ断面形状を有する棒状体に成形することができる。

このダイス D には、一端が材料流路 D h 内に配置され、他端がダイス D の外部に配置された筒状体ガイド P G が設けられている。この筒状体ガイド P G には、その内部に一端と他端との間を連通するガイド孔 G h が形成されている。そして、この筒状体ガイド P G は、その軸が、前記ダイス D の貫通孔 D A を通るように配設されている。このため、筒状体ガイド P G の他端から、ガイド孔 G h に筒状体 51 を挿入して押し込めば、筒状体 51 をダイス D の貫通孔 D A から突出させることができる。

よって、筒状体 51 を筒状体ガイド P G の一端から他端に向けて押し出しながら、半導体材料 m をダイス D の貫通孔 D A から押し出せば、半導体材料 m は筒状体 51 の外面と貫通孔 D A の内面との間から押し出されるから、筒状体 51 の外周面に半導体材料 m の成形層 52 が形成された成形体 50 を形成することができる (図 6 (B))。

そして、半導体材料 m を、筒状体 51 と同時に押し出すことによって筒状体 51 の表面に成形層 52 を形成しているから、成形層 52 を常に筒状体 51 によ

て支持させることができる。よって、成形体 50 を形成中に、成形層 52 が破損することを抑えることができるから、成形層 52 の厚さを薄くしても、成形体 50 の歩留まり、つまり n 型部材 10、p 型部材 20 の生産効率を高くすることができる。

- 5      なお、図 4 に示すような熱電変換素子 1B を製造する場合には、以下のごとき構成を有するダイス DB を使用すればよい。

図 7 に示すように、ダイス DB は、筒状体ガイド PG とダイス D の内面との間にその材料通路 Dh を仕切る一对の仕切り部材 53、53 を設けられたものである。この一对の仕切り部材 53、53 は、その上端がダイス D の外部に突出して  
10      おり、その下端がダイス D の貫通孔 DA 近傍に配置されている。つまり、一对の仕切り部材 53、53 は、材料通路 Dh を、p 型半導体素材を含む p 型半導体材料 m1 が流される p 型材料通路 Dh1 と n 型半導体素材を含む n 型半導体材料 m2 が流される n 型材料通路 Dh2 に分割しており、p 型材料通路 Dh1 と n 型材料通路 Dh2 がダイス D の貫通孔 DA 近傍で合流するように配設されているのである。

- 15      そして、一对の仕切り部材 53、53 には、その上端と下端との間を連通させる通路 53h が形成されている。

このため、筒状体 51 を筒状体ガイド PG の一端から他端に向けて押し出しながら、半導体材料 m をダイス D の貫通孔 DA から押し出せば、ダイス D の貫通孔 DA からは、押し出された筒状体 51 の外周面に p 型半導体材料の層 52a と n 型  
20      半導体材料の層 52b を有する成形層 52 が形成された成形体 50 を形成することができる。

しかも、p 型半導体材料通路 Dh1 と n 型半導体材料 Dh2 の間に設けられている一对の仕切り部材 53、53 の通路 53h から流動性を付与された絶縁素材 m3 を押し出せば、p 型半導体材料 m1 と n 型半導体材料 m2 の間に絶縁材料 m3 が配  
25      置される。すると、図 7 (c) のごとく、筒状体 51 の外周面に、p 型半導体材料の層 52a と n 型半導体材料の層 52b の間が絶縁体層 52c によって分離された成形体 50 を形成することができるのである。

なお、p 型半導体層 52a と n 型半導体層 52b との間に絶縁体層 52c を設けない場合には、一对の仕切り部材 53、53 内部に通路 53h を設けなくてもよい (図

8)。

また、流動性を有する導電性素材d 1を成形して筒状体5 1を形成する場合には、上述したダイスDの筒状体ガイドPGとして、以下のごとき筒状体ガイドPG 1を使用すれば、筒状体5 1と成形層5 2を同時に成形して成形体5 0を製造  
5 することもできる。

図9に示すように、筒状体ガイドPG 1には、その中心に芯成形ピンCPが配置されている。この芯成形ピンCPは、その先端が、前記ダイスDの貫通孔DAまで伸びており、その外周面と筒状体ガイドPG 1の距離D 1が、成形体5 0の筒状体5 1の厚さと同じになるように形成され、配置されている。

10 このため、筒状体ガイドPG 1と芯成形ピンCPとの間の空間に、流動性を有する導電性材料d 1を流して、筒状体ガイドPG 1の先端から押し出せば、導電性材料d 1によって筒状体5 1を形成することができる。そして、この筒状体5 1と、半導体材料mが同時にダイスDの貫通孔DAから押し出されることになるから、筒状体5 1と成形層5 2がいずれも流動層を有する材料によって形成された成形  
15 体5 0を形成することができる。

しかも、筒状体5 1と成形層5 2がいずれも流動層を有する材料によって形成されるから、成形体5 0の形状の自由度、つまり、熱電変換素子1の形状の自由度を高くすることができる。例えば、ダイスDの貫通孔DAから押し出された筒状体5 1が固化する前に曲げれば、湾曲した筒状体5 1を形成することができるから、こ  
20 の筒状体5 1を焼結すれば、湾曲したn型部材1 0やp型部材2 0を製造することもできる。

また、筒状体ガイドPG 1内に芯成形ピンCPを保持する保持部材として、整流部材Sを設けてもよい。この場合、芯成形ピンCPの周囲に、整流部材Sの上下を貫通する複数の貫通孔Shを均等に配置しておけば、筒状体ガイドPG 1内  
25 における導電性材料d 1の流れを一様流れにすることができるから、筒状体5 1を均質に成形することができる。

なお、導電性素材d 1として、その焼結温度が半導体材料mの焼結温度とほぼ同じ素材を使用すれば、成形体5 0の筒状体5 1と成形層5 2がほぼ同時に焼結されるため、好適である。



### 産業上の利用可能性

本発明の熱電変換素子は、工業炉の壁面やエンジンハウジングおよび工業冷却排水、エンジン冷却水等の液体廃熱、煙突やエンジンからの排ガスからの気体廃熱等、熱排出物体の制約を受けることなく、ゼーベック効果を利用して発電することができる。

10

15

20

25

## 請求の範囲

- 1 導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、n型半導体を素材とする半導体層とからなるn型部材と、
- 5 導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、p型半導体を素材とする半導体層とからなるp型部材と、該p型部材の筒状部材と前記n型部材の筒状部材とを導通させる連結部材とからなることを特徴とする熱電変換素子。
- 2 請求項1記載の熱電変換素子を複数備えたモジュールであって、一の熱電変換素子の前記n型半導体層と、他の熱電変換素子の前記p型半導体層が、直列に導通
- 10 されていることを特徴とする熱電変換モジュール。
- 3 導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、n型半導体を素材とする半導体層とからなるn型部材と、導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、p型半導体を素材とする半導体層とからなるp型部材と、該
- 15 p型部材の半導体層と前記n型部材の半導体層とを導通させる連結部材とからなることを特徴とする熱電変換素子。
- 4 請求項3記載の熱電変換素子を複数備えたモジュールであって、熱電変換素子の筒状部材同士が、直列に導通されていることを特徴とする熱電変換モジュール。
- 20 5 前記n型部材および前記p型部材の外周面に、導電性素材の層が形成されていることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の熱電変換素子。
- 6 導電性素材によって形成され、内部に流体通路を備えた筒状部材と、該筒状部材の外周面に形成された、半導体を素材とする半導体層とを備えており、該半導体層が、前記流体通路に沿って形成された、n型半導体を含むn型半導体層と、前記流
- 25 体通路に沿って前記n型半導体層と並列に形成された、p型半導体を含むp型半導体層とからなり、前記n型半導体層および前記p型半導体層が、前記筒状部材の外周面を介して導通されていることを特徴とする熱電変換素子。
- 7 請求項6記載の熱電変換素子を複数備えたモジュールであって、一の熱電変換素子の前記n型半導体層と、他の熱電変換素子の前記p型半導体層が、直列に導通

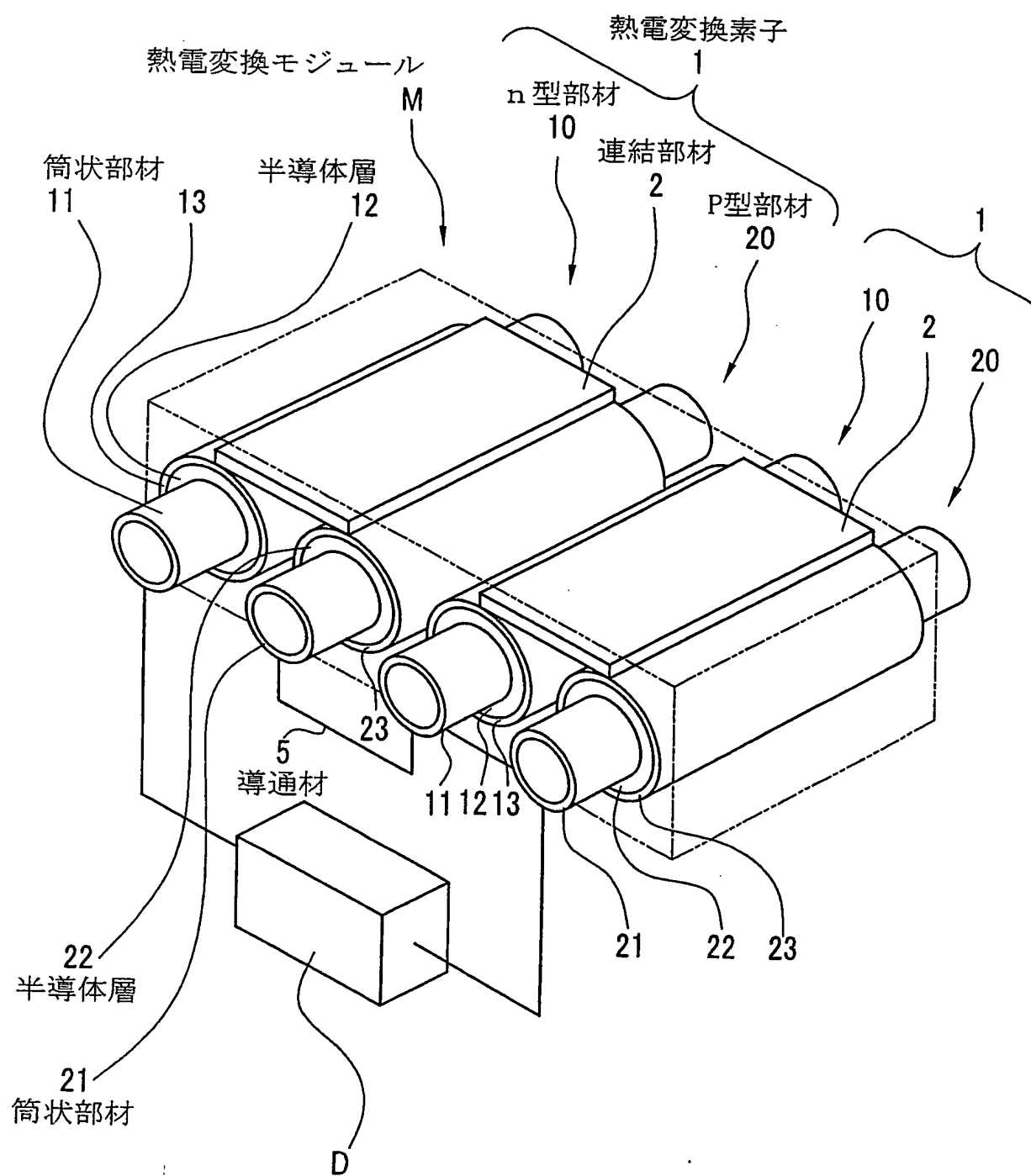
されていることを特徴とする熱電変換モジュール。

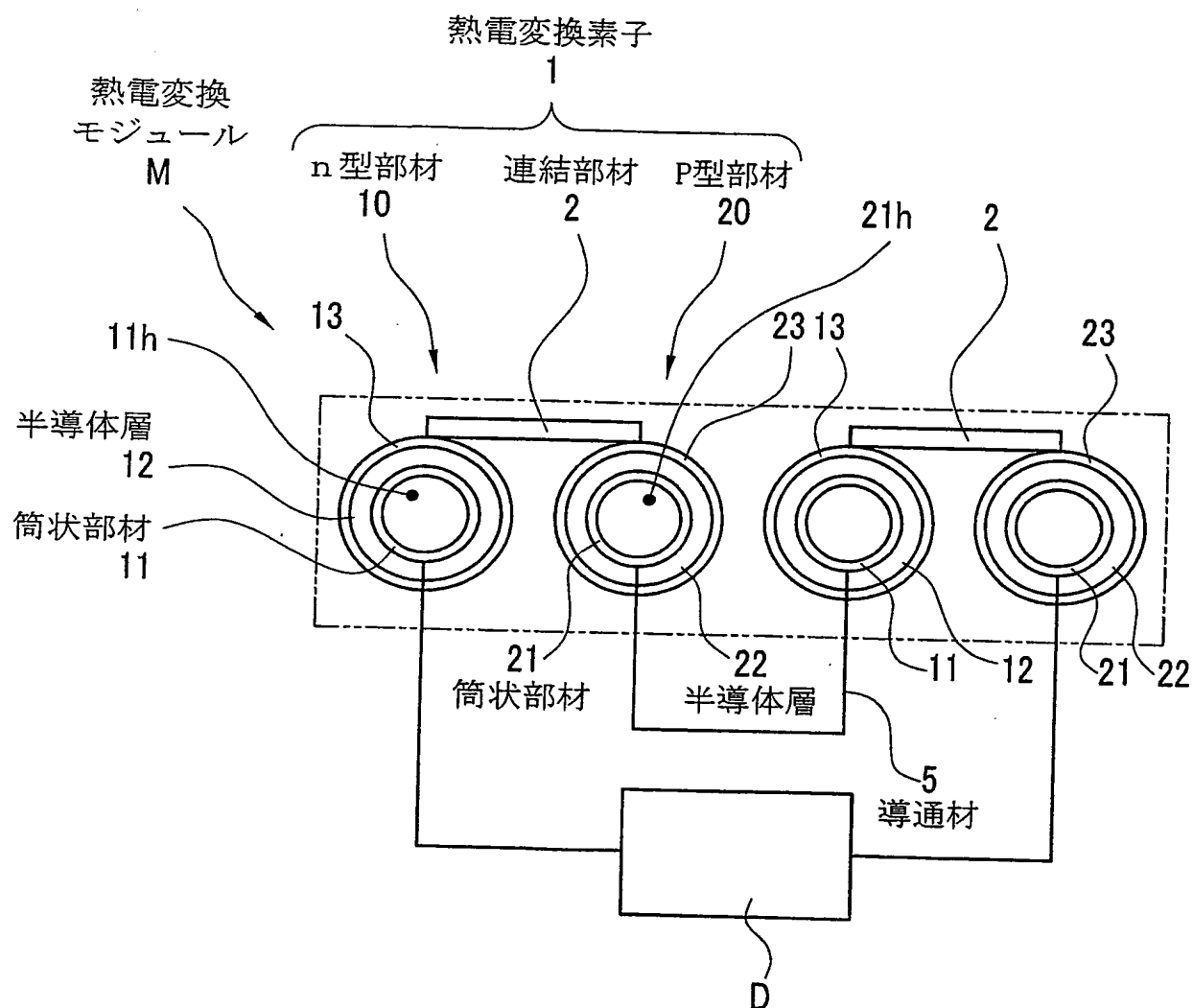
- 8 内部に流体通路を備えた、導電性材料を素材として形成された筒状体と、該筒状体の外周面に形成された、半導体材料を素材とする成形層とからなる成形体を形成する成形体形成工程と、前記成形体を焼結して、筒状部材と半導体層を有する焼結部材を形成する焼結工程と、前記焼結部材同士を導電性部材によって直列に連結する連結工程とからなることを特徴とする熱電変換素子の製造方法。
- 9 前記焼結部材が、その外周面に導電性素材の層が形成されてから前記連結工程に供給されることを特徴とする請求項8記載の熱電変換素子の製造方法。
- 10 前記成形体が、導電性材料によって形成されたパイプ材と、流動性を有する半導体材料を一の成形ダイスから同時に押出し成形することによって形成されていることを特徴とする請求項8または9記載の熱電変換素子の製造方法。
- 11 前記成形体が、流動性を有する導電性材料と、流動性を有する半導体材料を一の成形ダイスから同時に押出し成形することによって形成されていることを特徴とする請求項8または9記載の熱電変換素子の製造方法。

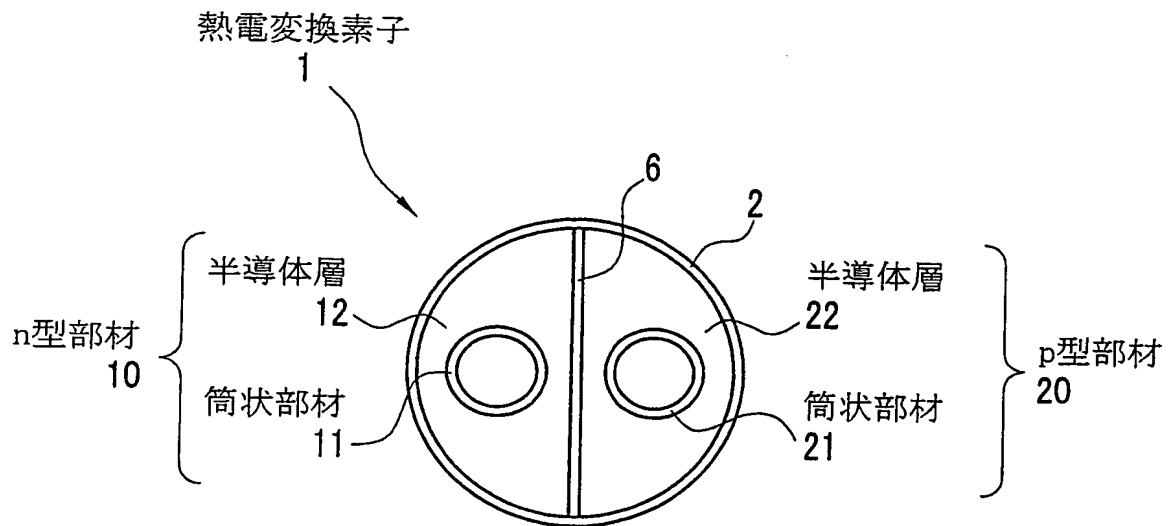
15

20

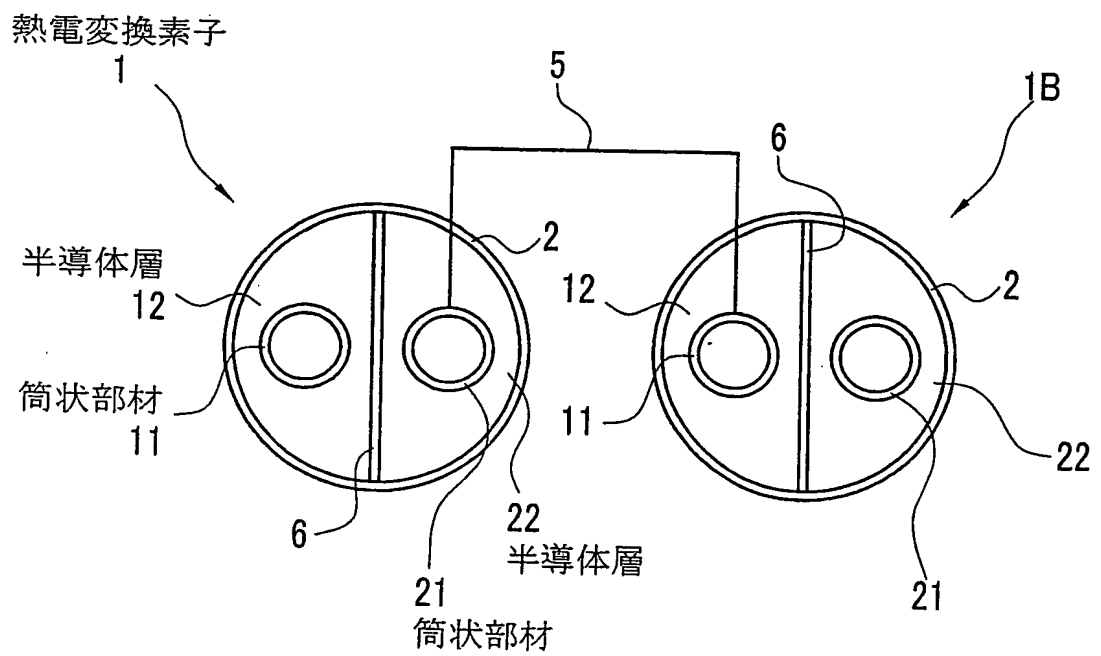
25

1/11  
FIG. 1

2/11  
FIG. 2

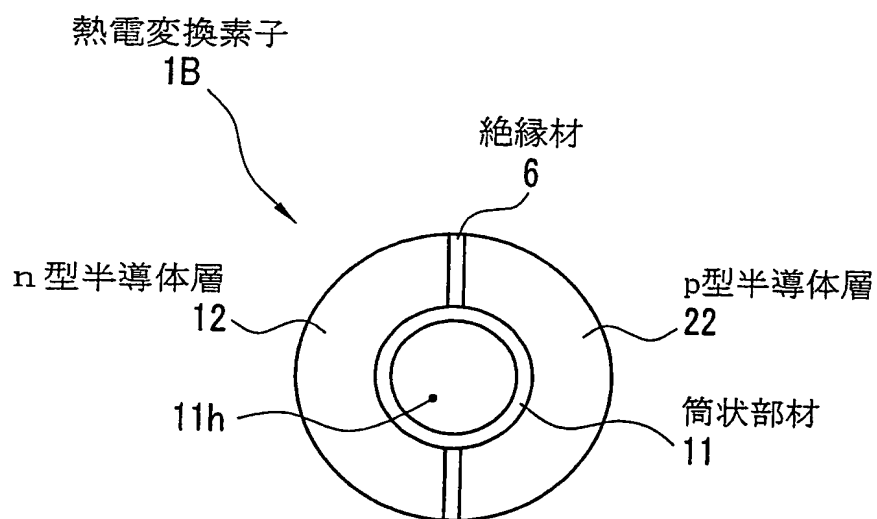
3/11  
FIG. 3

(A)

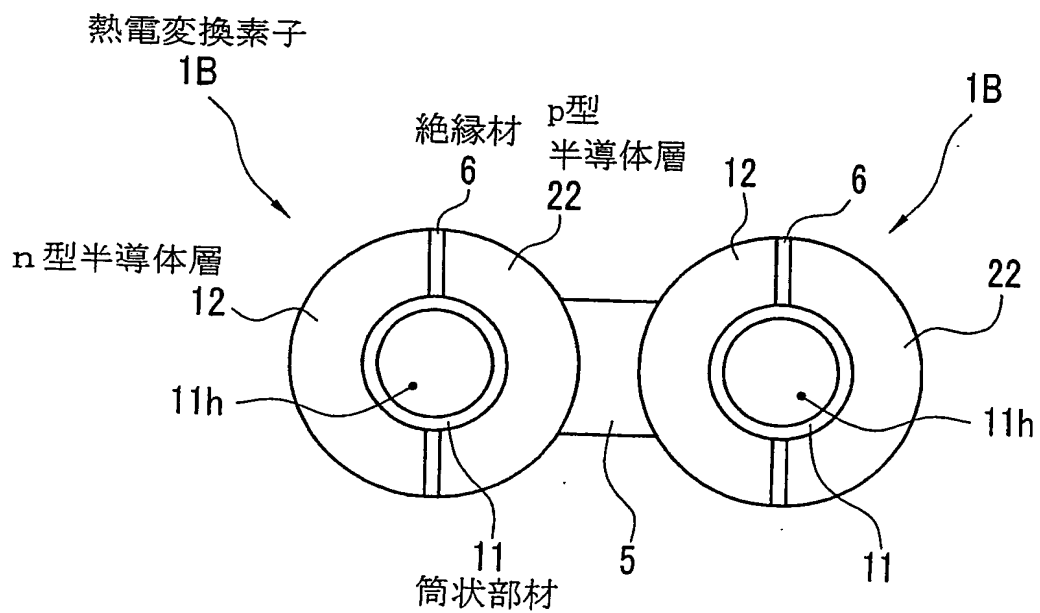


(B)

4/11  
F I G . 4

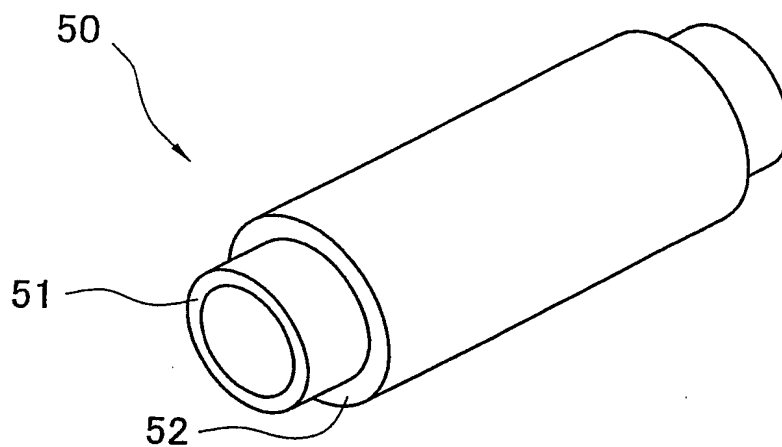


(A)

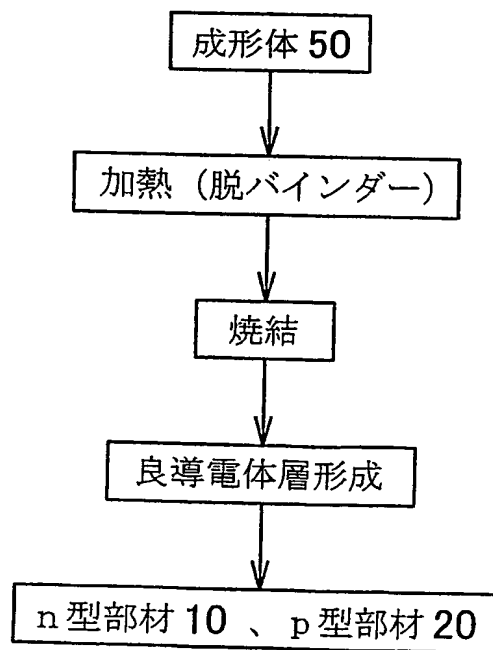


(B)

5/11  
F I G . 5



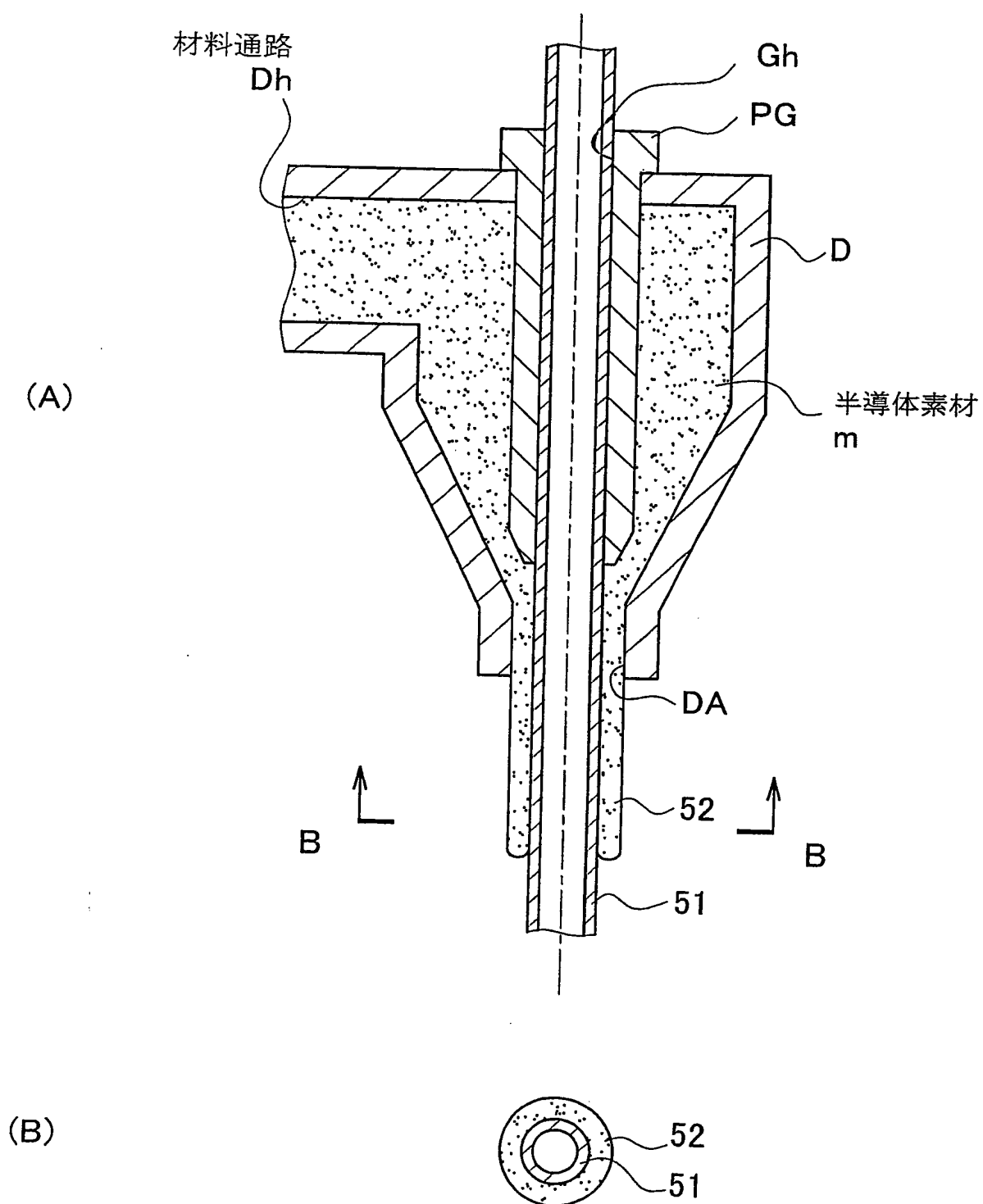
(A)



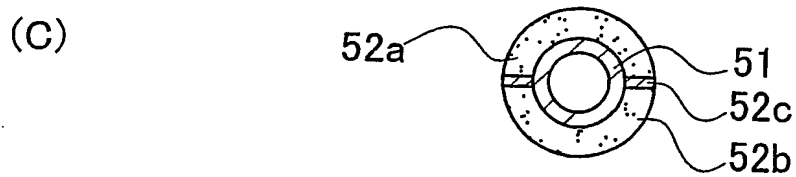
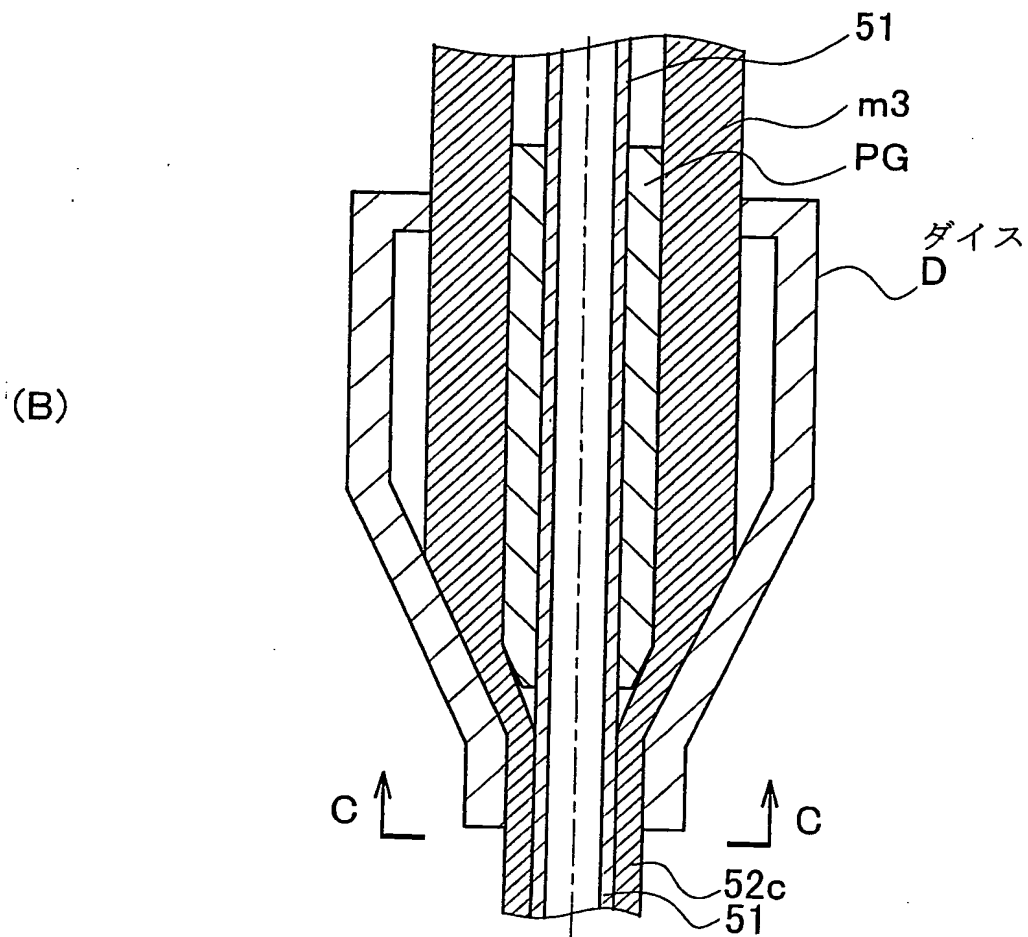
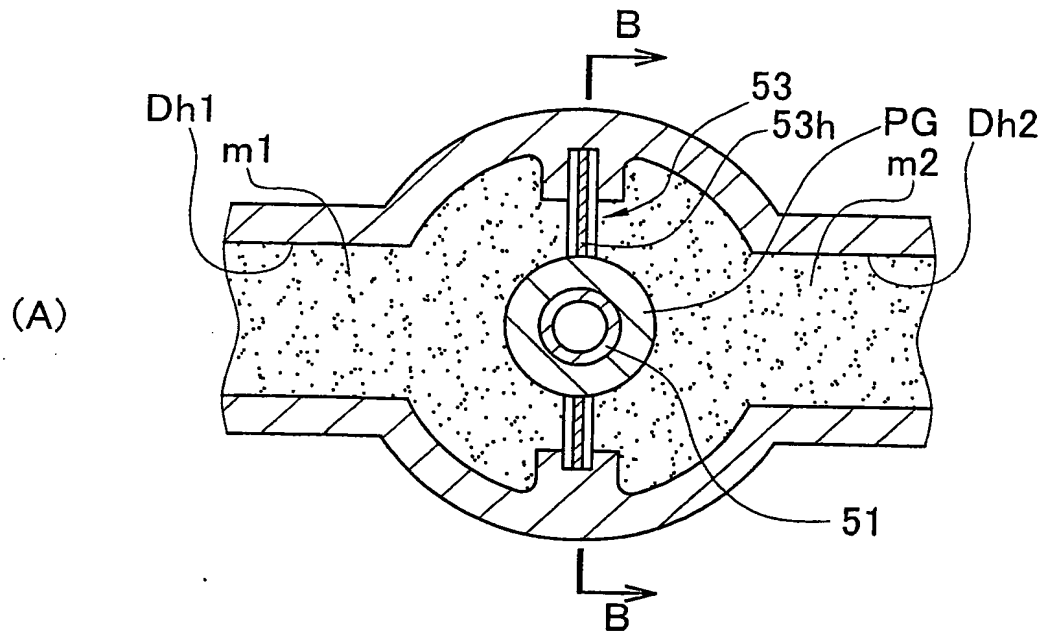
(B)



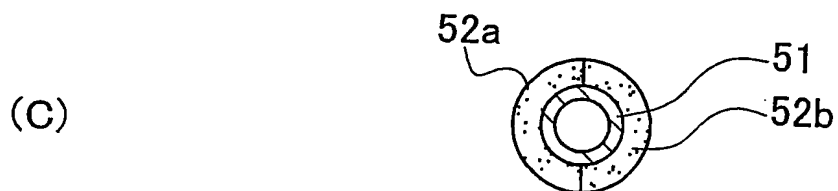
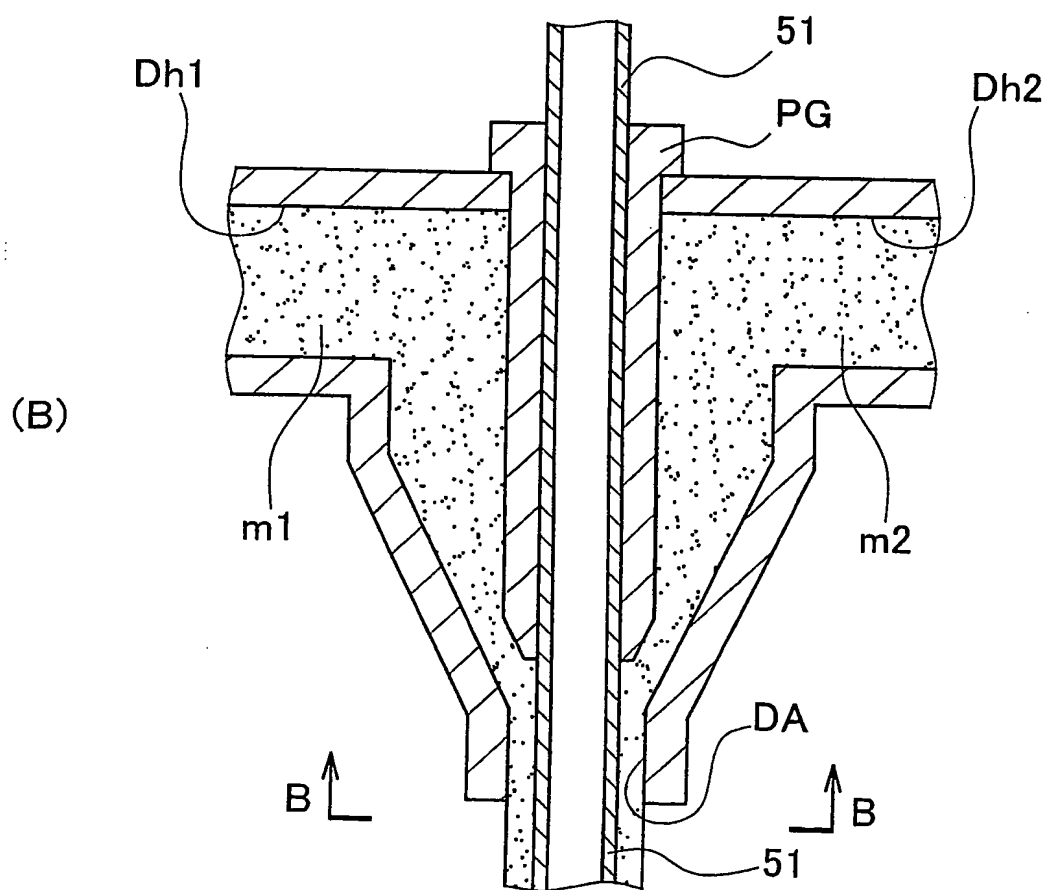
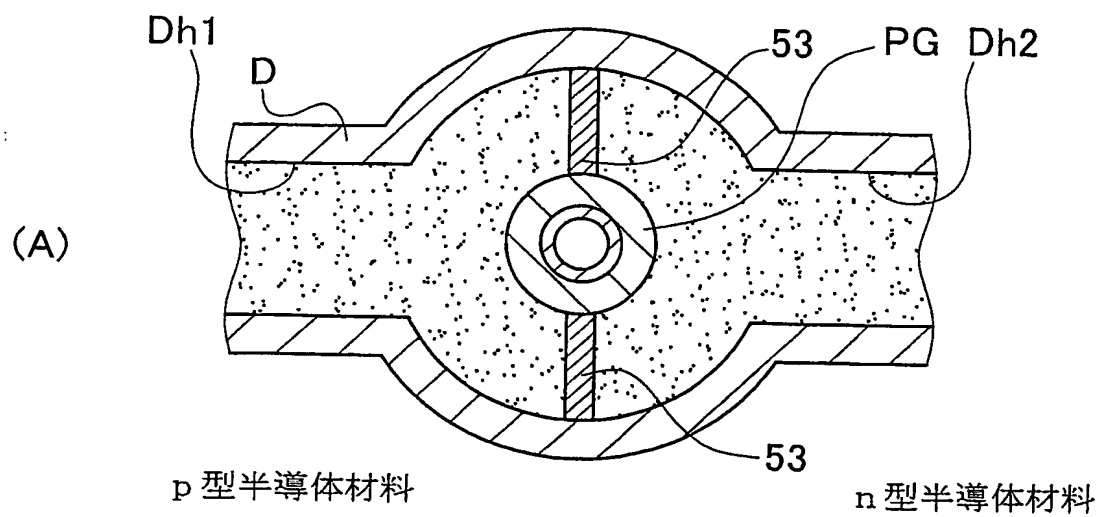
FIG. 6



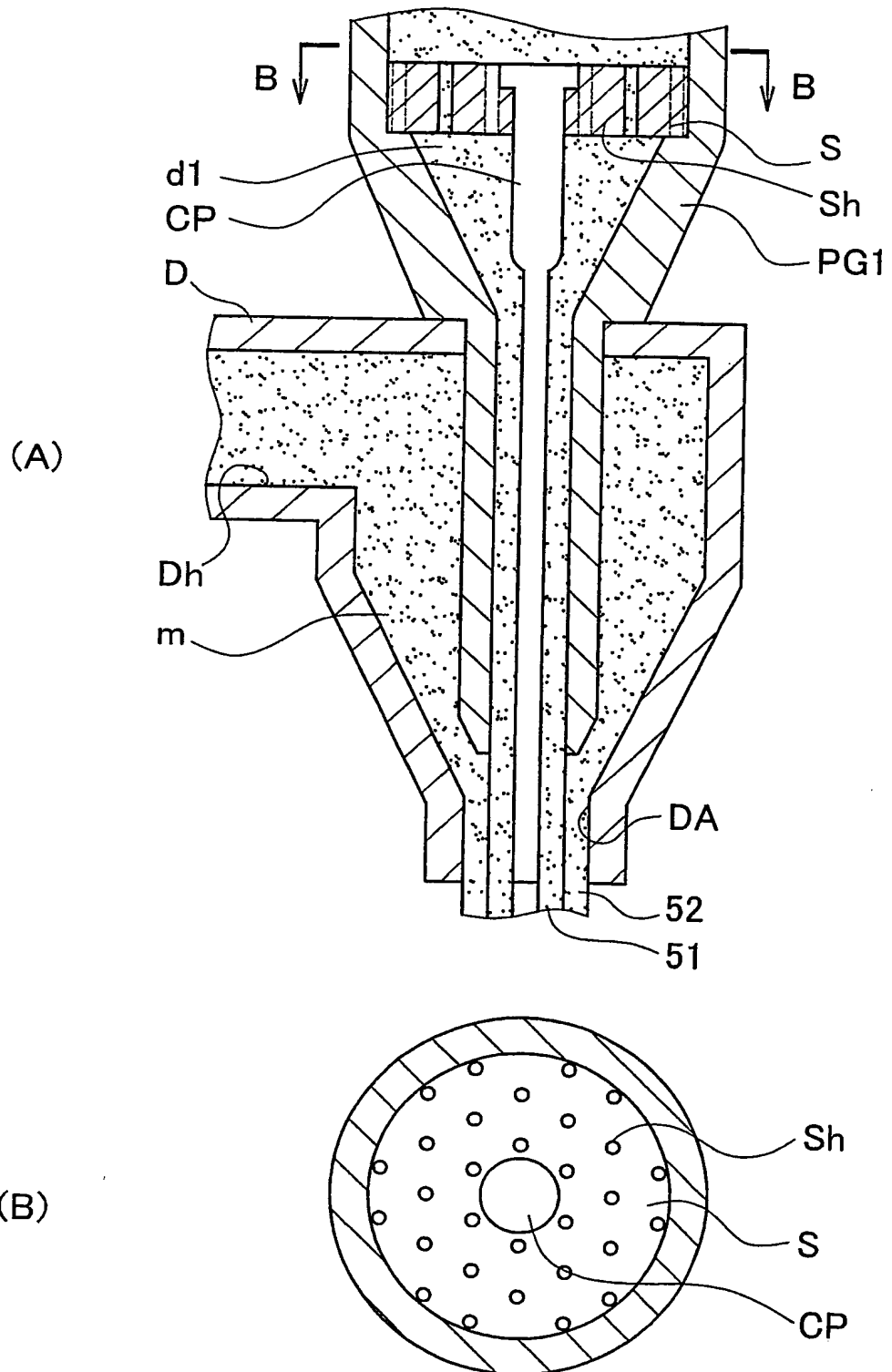
7/11  
FIG. 7



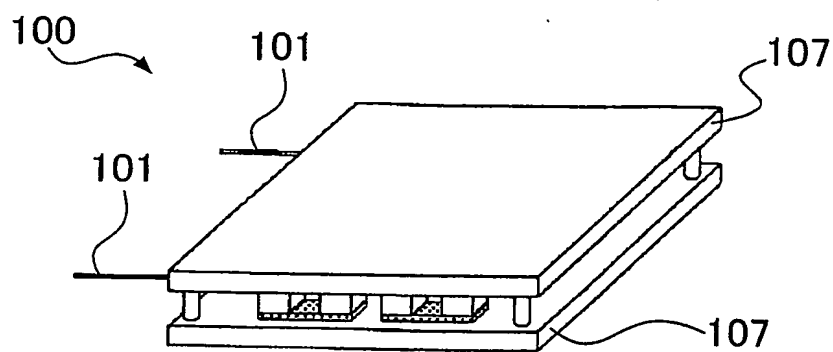
8/11  
F I G. 8



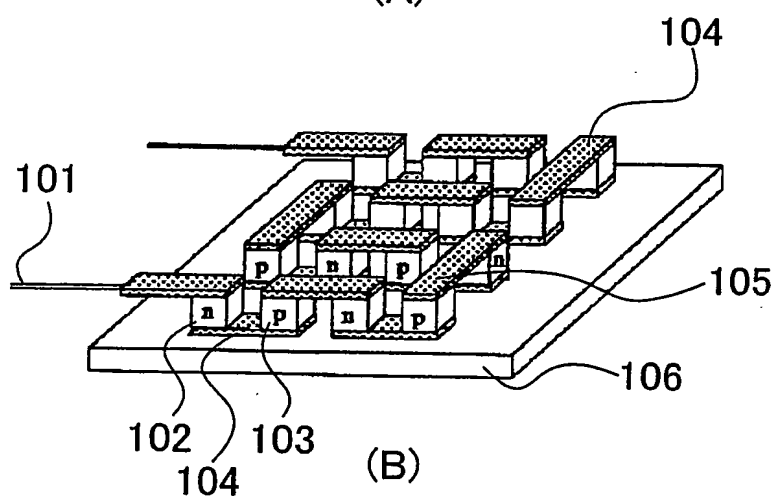
9/11  
F I G . 9



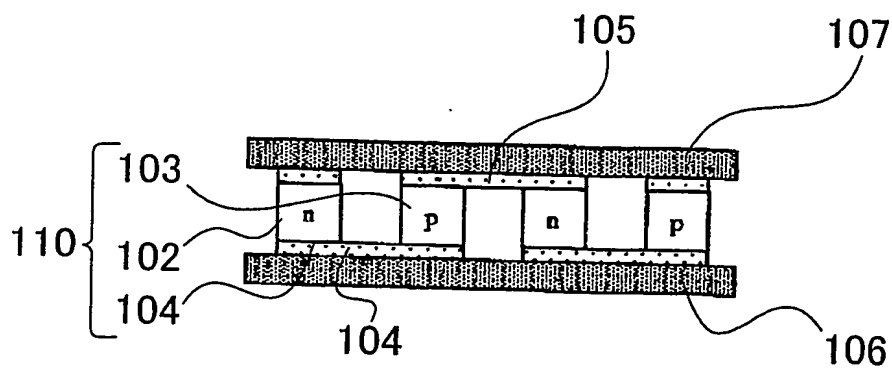
10/11  
FIG.10



(A)

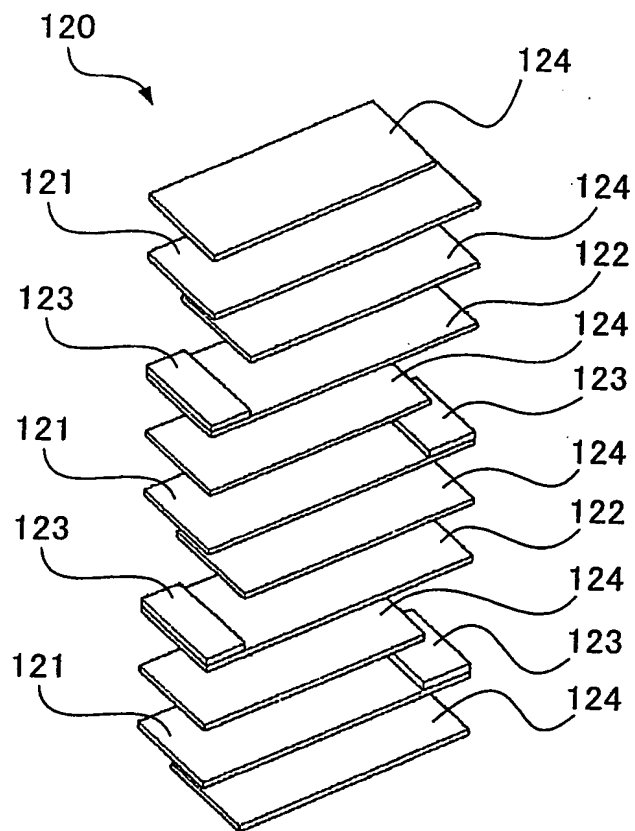


(B)

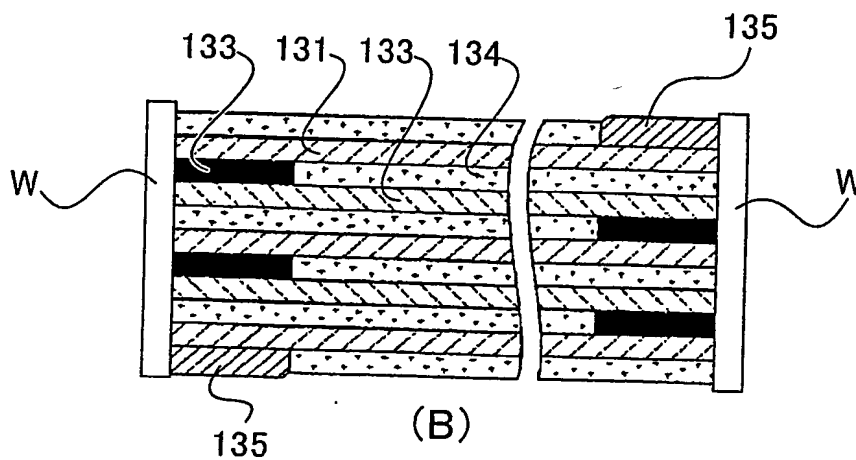


(C)

11/11  
FIG.11



(A)



(B)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10182

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L35/32, H01L35/30, H01L35/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L35/32, H01L35/30, H01L35/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-294840 A (Yamaha Corp.), 20 October, 2000 (20.10.00), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-11
A	JP 2002-238272 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Full text; Figs. 1 to 19 (Family: none)	1-7
A	JP 2002-136161 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; Figs. 1 to 15 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
06 November, 2003 (06.11.03)

Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10182

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-018095 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Full text; Figs. 1 to 18 (Family: none)	1-7
A	JP 2003-163385 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 06 June, 2003 (06.06.03), Full text; Figs. 1 to 26 (Family: none)	8-11
A	JP 2002-111085 A (Komatsu Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Full text; Figs. 1 to 9 (Family: none)	8-11
A	JP 10-242536 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98), Full text; Figs. 1 to 10 (Family: none)	8-11



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L35/32, H01L35/30, H01L35/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L35/32, H01L35/30, H01L35/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-294840 A (ヤマハ株式会社) 2000. 10. 20, 全文, 図1-8 (ファミリーなし)	1-11
A	J P 2002-238272 A (東京瓦斯株式会社) 2002. 08. 23, 全文, 図1-19 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 2002-136161 A (東京瓦斯株式会社) 2002. 05. 10, 全文, 図1-15 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野田 誠

4L

8427

電話番号 03-3581-1101 内線 3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-018095 A (日産自動車株式会社) 2000. 01. 18, 全文, 図1-18 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 2003-163385 A (松下電工株式会社) 2003. 06. 06, 全文, 図1-26 (ファミリーなし)	8-11
A	J P 2002-111085 A (株式会社小松製作所) 2002. 04. 12, 全文, 図1-9 (ファミリーなし)	8-11
A	J P 10-242536 A (松下電工株式会社) 1998. 09. 11, 全文, 図1-10 (ファミリーなし)	8-11